

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-328920
(P2001-328920A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	Z 4 C 0 8 3
			C
			J
			M

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-145142(P2000-145142)	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(22) 出願日	平成12年5月17日 (2000. 5. 17)	(72) 発明者	内野 祥子 熊本県水俣市築地4-315
		(72) 発明者	佐藤 郁夫 熊本県水俣市築地4-118
		(72) 発明者	松岡 伸互 神奈川県藤沢市辻堂東海岸2-6-5
		(72) 発明者	青木 憲二 千葉県市原市国分寺台中央6-7-13
		(72) 発明者	平木 純 神奈川県横浜市乙船町10-1-104

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 グラム陰性菌の腐敗が起こりにくく、且つ人の肌に塗布しても皮膚刺激が起こりにくい化粧料の提供。

【解決手段】 アニオン系化合物から選ばれた1種以上とε-ポリリジンおよびその塩から選ばれた1種以上とをあわせて化粧料とする。更に有機酸塩、無機酸塩あるいはPH緩衝能を有する物質を配合することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン系化合物から選ばれた1種以上と ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上とを含有する化粧品。

【請求項2】 アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上、および有機酸塩を含有する化粧品。

【請求項3】 有機酸塩が、アジピン酸塩、クエン酸塩、グリコール酸塩、グルコン酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩、タンニン酸塩、乳酸塩、ピルビン酸塩、フマル酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、マロン酸塩、リンゴ酸塩、およびレブリン酸塩から選ばれた1種以上である請求項2記載の化粧品。

【請求項4】 アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上、および無機酸塩を含有する化粧品。

【請求項5】 無機酸塩が塩酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、およびリン酸塩の中から選ばれた1種以上である請求項4記載の化粧品。

【請求項6】 アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上、およびpH緩衝能を有する物質を含有する化粧品。

【請求項7】 pH緩衝能を有する物質が、クエン酸-クエン酸塩緩衝液、酢酸-酢酸塩緩衝液、またはリン酸-リン酸塩緩衝液である請求項6記載の化粧品。

【請求項8】 pHが5.4～6.2の範囲である請求項6または7記載の化粧品。

【請求項9】 アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上、およびアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物を含有する化粧品。

【請求項10】 pHが8.0～8.5の範囲である請求項1または9記載の化粧品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化粧品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、化粧品には多くのアニオン系化合物が配合されている。その代表的な例として、保湿効果を付与する目的で配合されているヒアルロン酸もしくはその塩、ピロリドンカルボン酸もしくはその塩、グリセリン等の保湿剤を挙げることができる。

【0003】また、化粧品には、微生物による腐敗とそれに伴う品質の低下を防止するため、保存剤が広く使用されている。化粧品に使用されている保存剤としては、フェノール類、両イオン性界面活性剤、ソルビン酸塩、サリチル酸塩、デヒドロ酢酸塩、安息香酸塩等の合成保存剤があり、これらの中でもパラヒドロキシ安息香酸エステル（以下「パラベン」と表記する）が広く用いられて

いる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、パラベンは化粧品を汚染する頻度の高いグラム陰性菌に対する腐敗防止効果が低く、パラベンをを用いてグラム陰性菌による腐敗を防止するためには、パラベンを高濃度で添加しなくてはならなかった。高濃度でのパラベンが添加された化粧品は、皮膚刺激を起こす場合があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】前述の従来技術の問題点に鑑み、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、アニオン系化合物から選ばれた1種以上と ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上とを含有する化粧品が、グラム陰性菌の腐敗が起こりにくく、且つ人の肌に塗布しても皮膚刺激が起こりにくい化粧品になることを知見し、この知見に基づいて本発明を完成させた。以上の記述から明らかなように、本発明は、グラム陰性菌の腐敗が起こりにくく、且つ人の肌に塗布しても皮膚刺激の起こりにくい化粧品を提供することである。

【0006】本発明は以下の(1)～(10)の構成からなる。

(1) アニオン系化合物から選ばれた1種以上と ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上とを含有する化粧品。

【0007】(2) アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上、および有機酸塩を含有する化粧品。

【0008】(3) 有機酸塩が、アジピン酸塩、クエン酸塩、グリコール酸塩、グルコン酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩、タンニン酸塩、乳酸塩、ピルビン酸塩、フマル酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、マロン酸塩、リンゴ酸塩、およびレブリン酸塩から選ばれた1種以上である前記第2項記載の化粧品。

【0009】(4) アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上、および無機酸塩を含有する化粧品。

【0010】(5) 無機酸塩が塩酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、およびリン酸塩の中から選ばれた1種以上である前記第4項記載の化粧品。

【0011】(6) アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上、およびpH緩衝能を有する物質を含有する化粧品。

【0012】(7) pH緩衝能を有する物質が、クエン酸-クエン酸塩緩衝液、酢酸-酢酸塩緩衝液、またはリン酸-リン酸塩緩衝液である前記第6項記載の化粧品。

【0013】(8) pHが5.4～6.2の範囲である前記第6項または第7項記載の化粧品。

【0014】(9) アニオン系化合物から選ばれた1種以上、 ϵ -ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1

種以上、およびアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物を含有する化粧料。

【0015】(10) pHが8.0～8.5の範囲である前記第1項または第9項記載の化粧料。

【0016】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明に使用されるアニオン系化合物としてはヒアルロン酸もしくはその塩、ピロリドンカルボン酸もしくはその塩、およびグリセリン等から選ばれた1種以上であることが好ましく、本発明においては、少なくとも該アニオン系化合物としてヒアルロン酸もしくはその塩から選ばれた1種を使用することが好ましい。

【0017】ヒアルロン酸もしくはその塩は、何れの方法によって得られたものであっても本発明に使用することができるが、鶏冠もしくは微生物由来のものが好ましい。

【0018】ヒアルロン酸を生産する微生物（以下「ヒアルロン酸生産菌」と記述する。）としては、ストレプトコッカス・ズーエピデミカス (*Streptococcus zooepidemicus*)、ストレプトコッカス・ピオゲネス (*Streptococcus pyogenes*)、ストレプトコッカス・エキイ (*Streptococcus equi*)、ストレプトコッカス・エキシミリス (*Streptococcus equisimilis*)、ストレプトコッカス・ダイスガラクティア (*Streptococcus dysgalactiae*) 等を挙げることができる。これらのヒアルロン酸生産菌をグルコース等の炭素源、酵母エキス等の窒素源、その他ミネラルを含む培地を用いて培養することによって、ヒアルロン酸を得ることができる。

【0019】ヒアルロン酸塩は、培養法によって得られたヒアルロン酸を、各種塩の存在下、アルコール沈殿法に供することより得ることができる。該ヒアルロン酸塩としては、具体的にナトリウム塩等を挙げることができる。

【0020】本発明に用いるアニオン系化合物の本発明の化粧料における添加割合は、特に限定されるものではないが、該化粧料に対して0.001～15重量%の範囲であることが好ましい。該アニオン系化合物として、ヒアルロン酸およびその塩から選ばれた1種を使用する場合、その添加量は該化粧料に対して0.05～0.2重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.10～0.15重量%の範囲である。

【0021】本発明に使用されるε-ポリリジンは、塩基性アミノ酸の一種であるL-リジンがε位でペプチド結合した直鎖状のポリアミノ酸である。放線菌の一種であるストレプトマイセス属 (*Streptomyces* 属) のε-ポリリジン生産菌を用いて、発酵法により得ることができる。ε-ポリリジン生産菌としてはストレ

プトマイセス・アルブラス・サブスピーシーズ・リジノポリメラス (*Streptomyces alb. s. p. lysinopolymerase*) 等を挙げることができる。

【0022】ε-ポリリジンは遊離の形、塩酸塩、有機酸塩の形で用いることができ、本発明においては何れの形であってもよい。

【0023】本発明に必須の成分であるε-ポリリジンの、本発明の化粧料における添加割合は、該化粧料に対して0.0001～1重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05重量%の範囲である。添加量が0.0001重量%を下回ると十分な腐敗防止効果が発揮されない可能性があり、また、1重量%を上回っても問題はないが腐敗防止効果の向上は望めず、不経済である。

【0024】前述のとおり本発明は、アニオン系化合物から選ばれた1種以上とε-ポリリジンおよびその塩の中から選ばれた1種以上とを含有する化粧料であるが、ε-ポリリジンはカチオン系化合物であり、アニオン系化合物、特に保湿性を有するアニオン系化合物と併用すると濁り、凝集、沈殿といった現象が生じ、化粧料の透明性が損なわれると同時に、グラム陰性菌による腐敗を防止する効果の低下、保湿性の低下がおこる場合がある。

【0025】この現象を回避する方法として、①該化粧料に有機酸塩を添加する方法、②該化粧料に無機酸塩を添加する方法、③該化粧料にpH緩衝能を有する物質を添加しpHを5.4～6.2の範囲とする方法、④該化粧料のpHを8.0～8.5とする方法を挙げることができる。

【0026】該有機酸塩の本発明の化粧料への添加割合は、該化粧料に対して0.01～10重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.1～0.5重量%の範囲である。0.01重量%を下回ると濁り、凝集、沈殿といった現象を回避することが困難になる。一方、10重量%を越えて添加した場合は、添加量に見合った効果の向上は望めない。

【0027】該有機酸塩として具体的には、アジピン酸塩、クエン酸塩、グリコール酸塩、グルコン酸塩、コハク酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩、タンニン酸塩、乳酸塩、ピルビン酸塩、フマル酸塩、プロピオン酸塩、マレイン酸塩、マロン酸塩、リンゴ酸塩、およびレブリン酸塩を挙げることができ、本発明においてはこれらの1種以上を使用することができる。

【0028】該無機酸塩の本発明の化粧料への添加割合は、該化粧料に対して0.01～5重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.1～1重量%の範囲である。0.01重量%を下回ると濁り、凝集、沈殿といった現象を回避することが困難になる。一方、5重量%を越えて添加した場合は、添加量に見合った効果の

向上は望めない。

【0029】該無機酸塩として具体的には、塩酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、およびリン酸塩を挙げることができ、本発明においてはこれらの1種以上を使用することができる。

【0030】本発明に使用することのできるpH緩衝能を有する物質としては、クエン酸-クエン酸塩緩衝液、酢酸-酢酸塩緩衝液、およびリン酸-リン酸塩緩衝液を挙げることができる。本発明の化粧品への添加割合は特定されるものではなく、添加後のpHが人の皮膚のpH域とほぼ等しい弱酸性域である5.4～6.2の範囲となるように添加すればよい。

【0031】本発明の化粧料のpHを5.4～6.2の範囲に調製する際に、該pH緩衝能を有する物質を使用しない場合には、濁り、凝集、沈殿といった現象が発生する。

【0032】本発明化粧料のpHを8.0～8.5の範囲とするために使用するアルカリ物質は特に限定されるものではないが、本発明においては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物を使用することが好ましい。

【0033】本発明の化粧料を製造する際に使用する、アニオン系化合物、ε-ポリリジン、ε-ポリリジン塩、有機酸塩、無機酸塩、およびpH緩衝能を有する物質の形状は特に限定されるものではなく、固形状、粉末状、液状の何れであってもよい。

【0034】本発明の化粧料を液状とする場合、その溶媒としては水や含水エタノールを使用することができ

る。

【0035】本発明の化粧料においては、本発明の効果を増大させる範囲であれば、その使用目的により各種の化粧料原料を本発明の化粧料に配合することができる。例えば、美白効果を目的としてアスコルビン酸誘導体、老化防止を目的としてα-ヒドロキシ酸、また、抗炎症、抗酸化等を目的として各種植物系もしくは動物系抽出エキス等を加えてもよい。

【0036】以下実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

化粧料の作製-1（実施例1～6）

表1に示す配合割合の化粧料をそれぞれ作製した（数値は何れも重量%）。具体的には、必要量の蒸留水にヒアルロン酸ナトリウム（（株）チッソ製、原料名：ヒアルロン酸ナトリウム）、D-ソルビット液（日研科学（株）製、原料名：ソルビトールS）、エラスチン液（（株）高研製、原料名：加水分解エラスチン液）、シソエキス（一丸ファルコス（株）製、原料名：ファルコレックス シソHB）の順番で溶解し、次いで有機酸塩としてクエン酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製、クエン酸三ナトリウム・三水和物）もしくは無機塩として硫酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）を添加溶解し、完全に溶解したことを確認した後、ε-ポリリジン（（株）チッソ製、原料名：ポリリジン）を添加溶解し、実施例1～6の化粧料を得た。

【0037】

【表1】

原 料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ヒアルロン酸ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-ソルビット	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
エラスチン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
シソエキス	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
クエン酸ナトリウム	0.1	0.2	0.4			
硫酸ナトリウム				0.1	0.2	0.4
ε-ポリリジン	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
蒸留水	96.195	96.095	95.895	96.195	96.095	95.895

【0038】化粧料の作製-2（実施例7～9）

表2に示す配合割合の化粧料をそれぞれ作製した（数値は何れも重量%）。具体的には、必要量の蒸留水を用いて作製したクエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝液にヒアルロン酸ナトリウム（（株）チッソ製、原料名：ヒアルロン酸ナトリウム）、D-ソルビット液（日研科学（株）製、原料名：ソルビトールS）、エラスチン液

（（株）高研製、原料名：加水分解エラスチン液）、シソエキス（一丸ファルコス（株）製、原料名：ファルコレックス シソHB）の順番で溶解し、次いで保存剤としてε-ポリリジン（（株）チッソ製、原料名：ポリリジン）を添加溶解し、実施例7～9の化粧料を得た。

【0039】

【表2】

原 料	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ヒアルロン酸ナトリウム	0. 1	0. 1	0. 1
D-ソルビット	2. 5	2. 5	2. 5
エラスチン	1. 0	1. 0	1. 0
シソエキス	0. 1	0. 1	0. 1
ε-ポリリジン	0. 005	0. 005	0. 005
クエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝液 (pH 5. 4)	96.295		
クエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝液 (pH 5. 8)		96.295	
クエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝液 (pH 6. 2)			96.295

【0040】化粧料の作製-3（実施例10）

表3に示す化粧料（実施例10）を作製した（数値は何れも重量%）。具体的な製造方法については実施例1～6に準じた。更にpHが8. 0となるように0. 5N水

酸化ナトリウムを適量加えた。

【0041】

【表3】

原 料	実施例10
ヒアルロン酸ナトリウム	0. 1
D-ソルビット	2. 5
エラスチン	1. 0
シソエキス	0. 1
0. 5N 水酸化ナトリウム	適量
ε-ポリリジン	0. 005
蒸留水	残余

【0042】化粧料の作製-4（比較例1～2）

表3に示す化粧料（比較例1～2）を作製した（数値は何れも重量%）。具体的な製造方法については実施例1

～6に準じた。

【0043】

【表4】

原 料	比較例1	比較例2
ヒアルロン酸ナトリウム	0. 1	0. 1
D-ソルビット	2. 5	2. 5
エラスチン	1. 0	1. 0
シソエキス	0. 1	0. 1
ε-ポリリジン	0. 0	0. 005
蒸留水	96. 3	96. 295

【0044】濁度の測定

実施例1～10および比較例1～2の化粧料を用いて、660nmの濁度を測定した。濁度測定は濁度計（東京光電（株）製、ANA-148）を用い、カオリン濁度100標準液（和光純薬工業（株）製）を10倍希釈し

たカオリン濁度10標準液を標準液として測定した。測定結果を表5に示した。

【0045】

【表5】

	濁 度	目視による透明性の判定
実施例 1	0.13	無色透明
実施例 2	0.12	無色透明
実施例 3	0.12	無色透明
実施例 4	0.09	無色透明
実施例 5	0.08	無色透明
実施例 6	0.09	無色透明
実施例 7	0.09	無色透明
実施例 8	0.10	無色透明
実施例 9	0.09	無色透明
実施例 10	0.11	無色透明
比較例 1	0.15	無色透明
比較例 2	145.0	白 濁

【0046】この結果、アニオン系化合物と ϵ -ポリリジンが共存することにより透明性が失われる（比較例 2）が、第三成分としてクエン酸ナトリウムを配合する（実施例 1～3）もしくは硫酸ナトリウムを添加する（実施例 4～6）、さらにもしくはクエン酸-クエン酸ナトリウム緩衝液を用いて pH を弱酸性域の 5.4～6.2 に調整する（実施例 7～9）、さらにもしくは水酸化ナトリウムを用いて pH を 8.0 に調整する（実施例 10）といった手法によりアニオン系化合物と ϵ -ポ

リリジンが共存している状態でも透明性を維持することが明らかになった。

【0047】経時変化の確認

実施例 1～10 の化粧料をバイレックス（登録商標）ガラス製容器に密閉後、30℃の恒温器内に放置して濁度の経時変化を確認した。結果を表 6 に示した。

【0048】

【表 6】

	濁 度		
	1 月後	2 月後	3 月後
実施例 1	0.13	0.15	0.15
実施例 2	0.12	0.12	0.14
実施例 3	0.12	0.11	0.13
実施例 4	0.09	0.08	0.09
実施例 5	0.08	0.06	0.10
実施例 6	0.09	0.07	0.08
実施例 7	0.09	0.09	0.11
実施例 8	0.10	0.08	0.12
実施例 9	0.09	0.07	0.10
実施例 10	0.11	0.12	0.13

【0049】この結果、実施例 1～10 の化粧料は 3 月後も透明性を維持し、安定であることが判明した。

【0050】保存性の確認

実施例 1～10 および比較例 1～2 の化粧料にグラム陰性菌の一種であるエンテロバクター属菌を 1.0×10

3 個/mL となるように接種し、30℃恒温器内に放置し、48 時間、96 時間、168 時間、336 時間、720 時間後の生菌数を測定した。結果を表 7 に示した。

【0051】

【表 7】

	保存時間 (時間)				
	48	96	168	336	720
実施例1	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例2	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例3	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例4	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例5	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例6	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例7	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例8	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例9	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
実施例10	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$	$<10^1$
比較例1	3.8×10^8	2.9×10^7	1.6×10^7	4.7×10^6	3.5×10^5
比較例2	1.2×10^3	9.3×10^3	5.5×10^3	6.4×10^3	1.9×10^3

【0052】この結果、本発明のε-ポリリジンを保存剤として用いることにより長期にわたり菌の増殖が抑制されていることが判明した。

【0053】

【発明の効果】本発明のアニオン系化合物から選ばれた

1種以上とε-ポリリジンおよびその塩から選ばれた1種以上とを含有する化粧料は、グラム陰性菌の腐敗が起りにくく、且つ人の肌に塗布しても皮膚刺激が起りにくい化粧料である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AA112 AB032 AB281 AB331
AB351 AB352 AC112 AC231
AC291 AC292 AC301 AC302
AC581 AC582 AD332 AD411
AD412 BB48 CC04 EE03